" دراسة بعض الخواص الفيزيائية والطاقية لمزيج ديزل-ديكانول-إيتانول-ماء بوجود نترو أمينات حلقية غير متجانسة جديدة كإضافات"

طالب الماجستير: محمد أحمد سلمان كلية العلوم-جامعة دمشق

بإشراف: أ.د. عدنان شحادة و د. حسين خضر

الملخص

يتضمن هذا البحث دراسة بعض الخواص الفيزيائية والطاقية كاللزوجة ونقطة الوميض والقيمة الحرارية وزمن الاستحلاب لمزيج ديزل-ديكانول-إيتانول-ماء بوجود بعض الإضافات العضوية النترو أمينية الجديدة المعززة للاحتراق مثل:(1-N-(2،2،1-ثلاثي دوديكانوات) إتينيل-5،3-ثنائي نترو-5،3،1-ثلاثي آزا حلقي الهكسان) و(1-N-(1-أوكتا ديسينوات-2،2-ثنائي إيتانوات) إتينيل-5،3-ثنائي نترو-5،3،1-ثلاثي آزا حلقي الهكسان) كمشتقين عضويين لـ(5،3،1-ثلاثي نترو-5،3،1-ثلاثي آزا حلقي الهكسان). تبيّن أن اللزوجة تبقى ضمن المجال المسموح به، وتنخفض نقطة الوميض بسبب وجود الأغوال، وتنخفض القيمة الحرارية نتيجة استهلاك الحرارة في غليان الأغوال والإضافات النترو أمينية والماء، لذلك تقل نسبة الغازات المسرطنة، ويقل استقرار المزيج عند إضافة الماء.

الكلمات المفتاحية: ديزل، لزوجة، نقطة الوميض، القيمة الحرارية، زمن الاستحلاب، نترو أمين، معزز احتراق، إضافات نترو أمينية، غازات مسرطنة.

"A Study of Some Physical and Energetic Properties of Diesel-Decanol-Ethanol-Water Blend with Presence of New Heterocyclic Nitramines As Additives "

Abstract

This research includes the study of some physical and energetic properties such as viscosity, flash point, calorific value and emulsification time to diesel-decanol-ethanol-water blend with presence of some new combustion corroboratory nitramine organic additives such as: (1-N-(1,2,2-tridodecanoate) ethenyl-3,5-dinitro-1,3,5-triazacyclohexane), (1-N-(1-octadecenoate-2,2-diethanoate) ethenyl-3,5-dinitro-1,3,5-triazacyclohexane) as two organic derivatives of (1,3,5-trinitro-1,3,5-triazacyclohexane). It becomes clear that the viscosity remains within the permissible range, the flash point decreases due to the presence of alcohols, and the calorific value decreases as a result of consuming heat in boiling alcohols, nitramine additives and water, so the percentage of carcinogenic gases decreases and the stability of the blend decreases with the addition of water.

Key Wards: diesel, viscosity, flash point, calorific value, emulsification time, nitramine, combustion corroboratory, nitramine additives, carcinogenic gases**.**

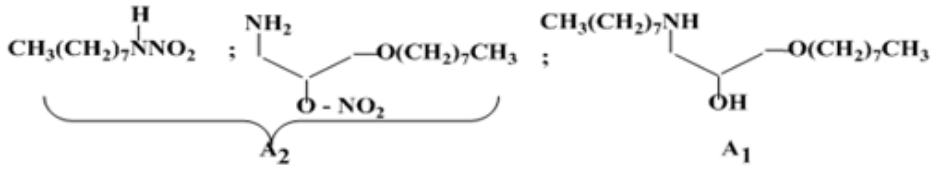
1- مقدمة

تستعمل العديد من المركبات كالأغوال (الإيتانول والبوتانول) والنترات (أوكتيل نترات) والنترو أمينات (N–أوكتيل نترأمين) كإضافات مؤكسجة لوقود الديزل لتحسِّن أداء المحرك، وتقلِّل الانبعاثات الناتجة عن عملية الاحتراق، كالمواد الجسيمية (PM)، والهيدروكربونات (HC)، وأحادي أكسيد الكربون (CO)، وأكاسيد الآزوت (NO_x) التي تحفز ظهور الانبعاثات السرطانية [1]ص**2433**. يعتمد مبدأ استعمال النترو أمينات كإضافات لوقود الديزل على طاقة الرابطة (N–N)، والمحتوى الأكسجيني في زمرة النترو، لإنتاج حرق نظيف للديزل وتقليل انبعاثاته [2]ص**59**، ويمكن التحكم بخواص هذا النوع من الإضافات من خلال خواصها البنيوية، فكلما كانت السلاسل طويلة زاد انحلالها في الأوساط العضوية، وكلما زادت نسبة الزمر النترو أمينية والغولية والإسترية زاد دور الإضافة كمعزز احتراق يقلل المواد الجسيمية، ويحسّن رقم السّيتان، ويزيد إمكانية الاستحلاب، فتقل نسبة الغازات السامة مع انخفاض طفيف في عزم الدوران، وإذا احتوت الإضافة في صيغتها على ذرة معدنية ساهم ذلك في تقليل الانبعاثات إما بتفاعلها مع قطيرات الماء لتشكيل جذور الهيدروكسيل التي تؤكسد السخام (Soot) الناتج عن الاحتراق، أو بتفاعلها مباشرة مع ذرات الكربون في السخام، حيث تلعب الذرات المعدنية دور مصائد نانوية للمواد الجسيمية التي تترسب عليها [3]ص**166،165،163**، وإذا كانت الإضافة مثبتة مثل بوتيلات هيدروكسي أنيسول، فإنها تمنع أكسدة الديزل بأكسجين الهواء وتستعمل كمانعة للتآكل [1]ص**2441**. بالتالي يمكن تحديد استعمالات إضافات وقود الديزل من خلال نوع متبادلاتها وخواصها البنيوية، وقد عرفت العديد من مزائج الديزل مع إضافات مختلفة، مثلاً:

زاد الاهتمام بمزيج الوقود ديزل–إيتانول، باعتباره يقلل من الانبعاثات المسرطنة الناتجة عن محركات الاحتراق الداخلي، من خلال خفض درجة حرارة الاحتراق،

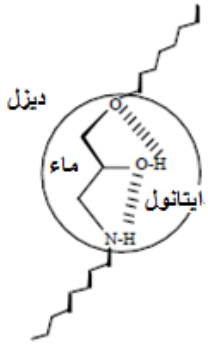
بالإضافة لتخفيض بعض الخواص الفيزيائية والكيميائية لوقود الديزل مثل: اللزوجة، والكثافة، ورقم السيتان، والقيمة الحرارية، ونقطة الوميض، حيث وجد أنّ الإيتانول النقي يمتزج بالديزل بشكل جيد، ولكن عندما يحتوي الإيتانول على الماء بنسبة (1%) يحدث الفصل، ما استدعى ضرورة استعمال إضافات فعالة سطحياً لتفادي ذلك [4]ص[324].

من إضافات وقود الديزل مركبات الأمينو–إيتر، والأغوال، ورباعي هيدرو فوران، وخلات الإيتيل، والنترات، والنترو أمينات [1]ص[2443،2437،2435]، ومن أشهر هذه الإضافات: 1–أوكتيل أمينو–3–أوكتيلوكسي بروبانول–2 (A_1)، و2–نتراتو–3–أوكتيلوكسي بروبيل أمين و N–أوكتيل نترامين (نرمز لهما بـ A_2) ، وهي ترفع رقم السيتان من خلال محتواها الأكسجيني العالي، وتزيد تجانس المزيج ديزل–إيتانول، وتحسن ثباته ما يشير إلى فعاليتها السطحية كما يبين الجدول(1) [5]ص[566].



1–أوكتيل أمينو–3–أوكتيلوكسي بروبانول– 2 2–نتراتو–3–أوكتيلوكسي بروبيل أمين N–أوكتيل نترامين

تعزز البنية المتعددة الألفة لهذه الإضافات اصطفافها في السطوح البينية بين الأطوار الممتزجة، فالجزء العضوي ينحل في الديزل، وزمرة الأمين والنترو والنترات والإيتر والهيدروكسيل تنحل في الإيتانول والماء، ما يثبّت استحلاب المزيج ديزل–إيتانول عند وجود نسبة صغيرة من الماء لفترة طويلة نسبياً الشكل(1) [5]ص[567].



الشكل(1): تشكّل المذيلةmicelle في المزيج ديزل–إيتانول–ماء.

لوحظ تجريبياً وجود تناسب عكسي للزوجة والقيمة الحرارية ورقم السيتان للمزيج مع نسبة الإيتانول عند ثبات نسبة الإضافات الأخرى، حيث تنخفض القيمة الحرارية بنسبة 2% عند زيادة الإيتانول بنسبة 5% حجماً كما يبين الجدول(1) [6]ص**349**، ولكن عند وجود إضافات فعّالة سطحياً تزداد اللزوجة بسبب تفاعلات التكاثف المتعددة الناتجة عن تفاعل الجزيئات مع بعضها خصوصاً مع ارتفاع درجة الحرارة فوق (40 C^0)، ووجود زمر نترات أو نترو أمينات أو أمينو إيتر أو إستر، في حين تقل القيمة الحرارية بوجود الإضافات الجدول(1) [5]ص**567،568، 570**، [6]ص**349**.

تخفّض إضافة الإيتانول بنسبة (10%) طاقة مزيج الوقود بحدود (5%) نتيجة انخفاض القيمة الحرارية له، وتزيد نسبة الهيدروكربونات، مع تأثير طفيف في إصدار الغازات السامة، وعند استعمال الإضافات المعززة للاحتراق ينخفض غاز أحادي أكسيد الكربون بنسبة (20%)، وهذا مناسب للسيارات في المدن [5]ص**570،571**، لكن تبقى نسبة الهيدروكربونات أعلى مما هي عليه في الديزل لوحده، أما تأخر زمن الإشعال فيتأثر بشكل طفيف بوجود الإضافات (A_1 و A_2) [5]ص**570**.

تبقى نسبة الإيتانول (20%) المزيج ضمن الحد الأدنى اللازم للزوجة الديزل (2 cSt) عند الدرجة (40 C^0)، فتحسن انزلاقيته (Lubrication)، وتزيد تطايره مما يخفض نقطة وميضه ودرجة غليانه [5]ص**569**، كما تخفض طاقة مزيج الوقود بحدود (11%) نتيجة

انخفاض القيمة الحرارية له، وتزيد زمن تأخر الإشعال وغازات أحادي أكسيد الكربون والهيدروكربونات، بالمقابل تخفض الإضافات المعززة للاحتراق هذه الغازات وتحسن رقم السيتان من خلال تقليل زمن تأخر الإشعال، ويعتبر وجود الإيتانول في الديزل عموماً مخفضاً لنسبة (NO_X) [5]ص[572].

الجدول(1) مقارنة بعض الخواص الفيزيائية لنسب مختلفة من مزيج ديزل–إيتانول–إضافات (A_1و A_2) [5]ص[567،568، 570]، [6]ص[349].

المزيج	القيمة الحرارية(MJ/KG)	رقم السيتان	اللزوجة (mPa S)	ثبات المستحلب	نقطة انعدام الترشيح البارد
ديزل	42.35	49	2.3	–	−14
ديزل+10% إيتانول	41	43.5	–	–	–
ديزل+10% إيتانول+1%A_1+1%A_2%	40.98	48	–	–	–
ديزل+15% إيتانول	–	41	1.8	1	–
ديزل+15% إيتانول+ 1 %A_1+1%A_2%	40.75	47.5	1.9	6	−18
ديزل+15% إيتانول+2%A_2%	–	49.5	–	7	−19
ديزل+20% إيتانول	39.65	35.6	–	–	–
ديزل+20% إيتانول+ 1 %A_1+1%A_2%	39.59	45	–	–	–

بالنتيجة تقوم الأغوال ومعززات الاحتراق بأدوار متعاكسة ومتتامة في تحسين خواص خلائط وقود الديزل للوصول إلى المواصفات الأمثل من كل النواحي البيئية والطاقية [5]ص[573].

كذلك دُرست إضافة المزيج أسيتون–بوتانول–إيتانول (ABE) إلى وقود الديزل، فقد تم تحضير الإضافة (ABE) بالنسب الحجمية (30% أسيتون و60% بوتانول و10% إيتانول)، واستعملت هذه الإضافة بنسبة 20% في وقود الديزل كعامل مخفض لانبعاثات الغازات السامة والمسرطنة (NOX وCO وHC) الناتجة عن عملية احتراق الديزل في محركات الاحتراق الداخلي. أظهرت النتائج أن هذا المزيج مستقر، وأنه كلما زادت نسبة الإضافة (ABE) قل تجانس الوقود نسبياً، وانخفضت درجة حرارة الاحتراق، وقلّ تشكل السخام بشكل ملحوظ بسبب زيادة نسبة الأوكسجين في تركيبة الوقود [7]ص[3].

ودُرس المزيج ديزل–ماء، الذي يتشكل عند إضافة مادة فعالة سطحياً تنتج مستحلباً متجانساً قوامه ديزل–إضافة–ماء، حيث تقوم الإضافة بتغليف وتشتيت قطيرات الماء (1 μm –100 nm) في الديزل، ويتعلق ثبات المستحلب بالعوامل التالية:

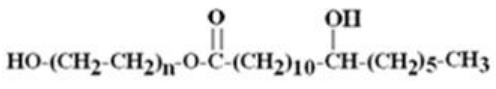
1– تقنيات الاستحلاب (Emulsification technique).

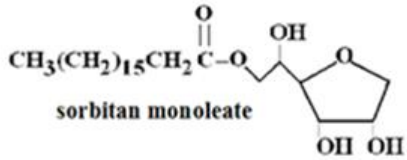
2– محتوى الماء (Water content).

3– مدة المزج (Mixing duration).

4– نوع ومدة الخضخضة(Type and duration of agitation).

استعمل لهذا الغرض مزيج من أحادي أوليات السوربيتان حوالي (60%–95%) وزناً، ومن هيدروكسي ستيارات بولي إتيلن غليكول حوالي (5%–40%) وزناً. يقوم المزيج بدور مزلق ومضاد تجمد، حيث تكون نسبة الماء حوالي (10%–20%)، ونسبة الإضافة للمزيج حوالي (2%–3%)، ومدة الخضخضة الشديدة حوالي دقيقتين، ويمكن زيادة كمية الماء بالتوازي مع الإضافة الفعالة سطحياً. يساعد هذا المزيج على تخفيض الانبعاثات المسرطنة (NO_X) [8]ص[5].





أحادي أوليات السوربيتان هيدروكسي ستيارات بولي إتيلن غليكول

لنجاح عملية الاستحلاب يتم اختيار عامل الاستحلاب بناءً على قيمة قطبيته في التوازن المائي–الزيتي (HLB) كما في الجدول(2).

الجدول(2): تصنيف المواد الفعالة سطحياً حسب قيم قطبية عوامل الاستحلاب [9]ص574،[10]ص314.

الفعالية	التوازن المائي–الزيتي(HLB)
مضاد إرغاء	1–3
مستحلب(W/O)	4–6
عوامل ترطيب	7–9
مستحلب(O/W)	8–18
منظفات	13–15
محلات	10–18

فعلى سبيل المثال قيمة قطبية أحادي أوليات السوربيتان 4.3 (span 80)، وثلاثي أوليات السوربيتان 1.8 (span 85)، والبولي سوربات 15 (span 80) [9]ص574، [10]ص314.

تم تحديد قيمة التوازن المائي–الزيتي (HLB) للمواد الفعالة سطحياً بطريقة Davies عام 1957 لقياس درجة الاستحلاب والتي تعتمد على تأثير المجموعات الوظيفية المحبة للماء حسب قطبيتها، واعتمد على العلاقة(1):

$$HLB = 7 + \sum_{i=1}^{m} H_i - n \times 0.475 \quad \text{.....(1)}$$

حيث:

m: عدد المجموعات المحبة للماء في الجزيء.

H_i: قيمة تأثير المجموعات المحبة للماء وفق الجدول(3).

n: عدد المجموعات المحبة للزيت في الجزيء.

يبين الجدول(3) القيم المعطاة للمجموعات المحبة للماء والمجموعات المحبة للزيت [11]ص[430، 431].

الجدول(3): القيم المعطاة للمجموعات الوظيفة المحبة للماء والمحبة للزيت حسب قوة تأثير فعاليتها السطحية [11]ص[431].

المجموعات المحبة للماء	SO_4Na	CO_2K	CO_2Na	N ثالثية	استر حلقة السوربيتان	$-CO_2-$	$-CO_2H$	-OH	-O-	OH حلقة السوربيتان
رقم المجموعة	38.7	21.1	19.1	9.4	6.8	2.4	2.1	1.9	1.3	0.5
المجموعات المحبة للزيت	-CH-	-CH2-	-CH3	-CH=	-(CH2-CH2-O)-					-(CH2-CH2-CH2-O)-
رقم المجموعة	-0.475	-0.475	-0.475	-0.475	0.33					-0.15

2- هدف البحث

يهدف البحث إلى دراسة بعض الخواص الفيزيائية والطاقية لمزيج ديزل–ديكانول–إيتانول–ماء بوجود بعض الإضافات العضوية النترو أمينية الجديدة المعززة للاحتراق المشتقة من المركب (5،3،1–ثلاثي نترو–5،3،1–ثلاثي آزا حلقي الهكسان) بإدخال سلسلة ألكيلية مكان زمرة النترو وتشكيل مستحلباتها مثل: (1–N–(2،2،1–ثلاثي دوديكانوات) إيتنيل–5،3–ثنائي نترو–5،3،1–ثلاثي آزا حلقي الهكسان) و(1–N–(1–أوكتا ديسينوات–2،2–ثنائي إيتانوات) إيتنيل–5،3–ثنائي نترو–5،3،1–ثلاثي آزا حلقي الهكسان).

3- مواد وطرائق البحث

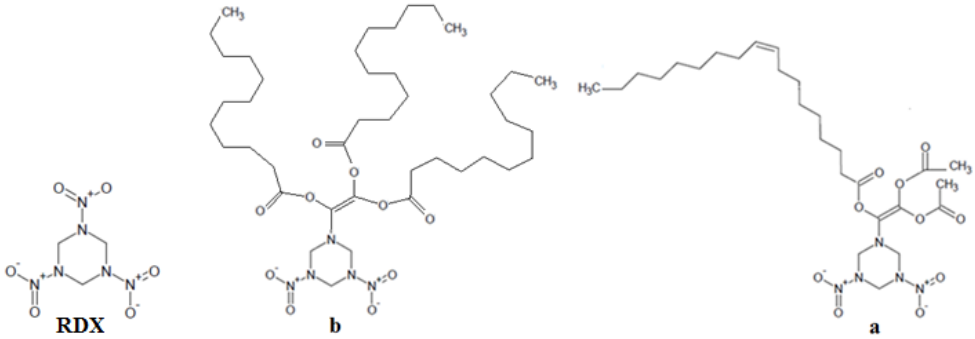
3-1-المواد المستعملة:

الديكانول(97%) (Merck–Schuchardt)، الإيتانول(99.8%) (Riedel–De Haen)، ديزل(منزلي للتدفئة)، حمض كلور الماء(37%) (Merck)، ماء البروم(99%) (Sigma–Aldrich)، وكلوريد الباريوم (99.5%) (Merck)، ماء مقطر، والإضافة

النترو أمينية المعروفة RDX (1،3،5-ثلاثي نترو-1،3،5-ثلاثي آزا حلقي الهكسان) المصنعة مخبرياً، والإضافتين النترو أمينيتين الجديدتين المصنعتين مخبرياً:

الإضافة الأولى: (1-N-(1-أوكتا ديسينوات-2،2-ثنائي إيتانوات) إيتنيل-5،3-ثنائي نترو-5،3،1-ثلاثي آزا حلقي الهكسان) وتصنف مخبرياً كمشتق نترو أميني لحمض الأوليك(a).

الإضافة الثانية: (1-N-(2،2،1-ثلاثي دوديكانوات) إيتنيل-5،3-ثنائي نترو-5،3،1-ثلاثي آزا حلقي الهكسان) وتصنف مخبرياً كمشتق نترو أميني لحمض اللوريك(b).



3-2- الأجهزة المستعملة:

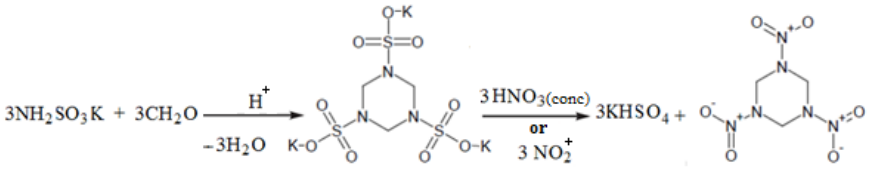
جهاز الاستحلاب(SUR BERLIN)، جهاز القيمة الحرارية (IKA KALORIMETER C400 adiabatisch)، جهاز نقطة الوميض المغلق (HEROZOG PENSKY-MARTENS Semi-Automatic)، جهاز اللزوجة (SUR BERLIN)، جهاز نقطة الانصباب (PETROTEST-EARTH LEAKAGE CIRCUIT BREAKER)، جهاز قياس نسبة الكبريت الكلي (JULIUS PETERS BERLIN 10726)، سخانة كهربائية ذات محرك مغناطيسي (Agimatic P-Selecta 243).

3-3- طرائق العمل:

3-3-1- اصطناع الإضافات النترو أمينية

3-3-1-1- اصطناع الإضافة (1,3,5-trinitro-1,3,5-triazacyclohexane) **RDX: $C_3H_6N_6O_6$**

تم الاصطناع بنترجة الأملاح الأمينية الناتجة من تحلق سولفامات البوتاسيوم مع الفورم ألدهيد في وسط حمضي (pH=4) وفق المعادلة الآتية [12]ص[246].



- طريقة العمل:

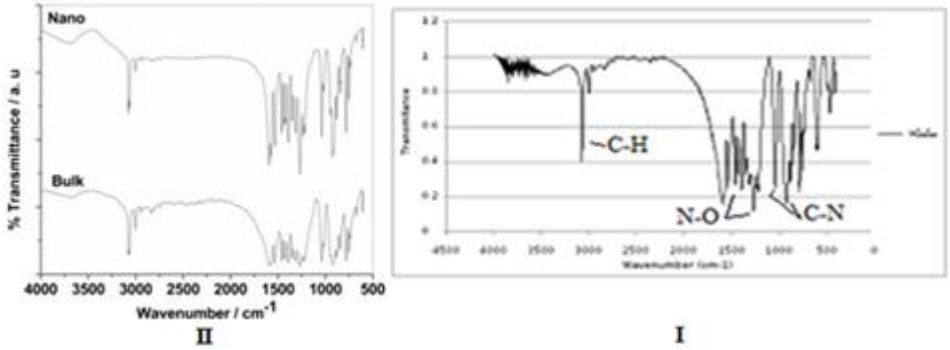
تُضبط حموضة (23.26 ml، 0.3 mol) من محلول الفورم ألدهيد(37%) بهيدروكسيد الصوديوم عند (pH=3.5) في بيشر أول. تُحل (40 gr،0.3 mol) من سولفامات البوتاسيوم في (150 ml) ماء مقطر في بيشر ثاني وتضاف ببطء مع التحريك إلى البيشر الأول عند درجة حرارة المخبر، فتصبح قيمة الحموضة (pH=4). تُرفع الحرارة إلى الدرجة (40 C^0)، ويستمر التفاعل مدة (20 hours). تُعدَّل حموضة المحلول بكربونات الصوديوم الحامضية إلى (pH=7)، ثم يُبخر المحلول حتى الجفاف، فينتج (41.4 gr) من راسب أبيض مصفر. يُغسل الراسب بـ (20 ml) ماء مقطر بارد ثم بـ (5 ml) أسيتون، فينتج راسب أبيض (39.14 gr، 0.1~0.0888 mol) بمردود 89.85% من المركب الحلقي $(KSO_3NCH_2)_3$ 1،3،5-ثلاثي آزا حلقي الهكسان-1،3،5-ثلاثي سلفونات ثلاثي البوتاسيوم.

تُبرّد (50 ml، 1.1943 mol) من حمض الآزوت المركز (99%) في بيشر ضمن حمام (ثلج-أسيتون) إلى الدرجة (-10 C^0)، ويُضاف إليها (39.14 gr، 0.1~0.0888 mol) من المركب الحلقي $(KSO_3NCH_2)_3$ ببطء مع التحريك، ويستمر

التفاعل مدة (4 hours). يُسكب محلول التفاعل في بيشر يحوي (150 ml) ماء مقطر بارد، فيُنتج راسب أبيض مصفر، يُرشح ويُعدل بمحلول كربونات الصوديوم الحامضية حتى (pH=7)، ثم يُغسل بـ (10 ml) ماء مقطر و(5 ml) أسيتون، فينتج راسب أبيض وزنه (5 gr،0.02252 mol) بمردود 25% من المركب (RDX).

ملاحظة: يمكن زيادة المردود بإجراء تفاعل النترجة عندالدرجة (−30 C^0) [13]ص[2].

تم تحديد هوية المركب الناتج (RDX) بالطرائق المطيافية، فأظهرت مطيافية (IR) وجود نوعين له أحدهما نانو والآخر ضخم الشكل(2)، بالإضافة إلى القمم التالية:



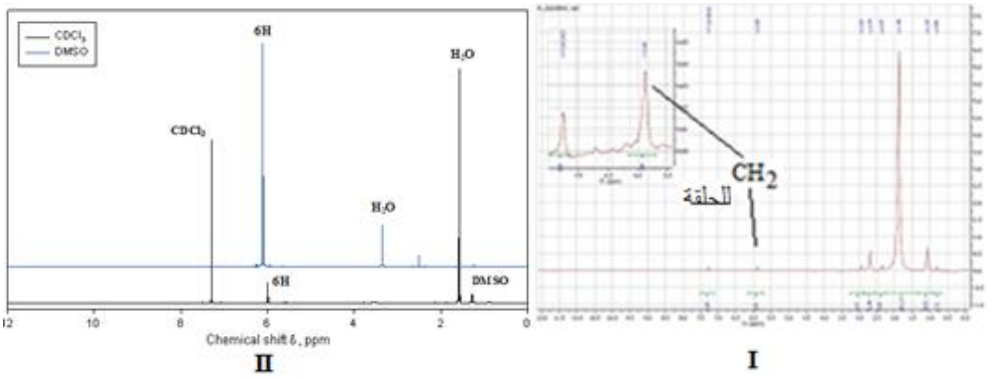
الشكل(2): طيفي (IR) للمركب (RDX) I− طيف العينة المحضرة مخبرياً، وII− الطيف المرجعي بنوعيه النانو والضخم [14]ص[5].

1− وجود قمة امتطاط عند (3079 cm^{-1}) عائدة للاهتزاز الامتطاطي غير المتماثل للرابطة (C−H) في الحلقة السداسية غير المتجانسة.

2− وجود قمتي امتطاط في المجالين (1300−1390 cm^{-1}) و (1490− 1570 cm^{-1}) تعودان للاهتزاز الامتطاطي المتماثل وغير المتماثل على الترتيب للرابطة (N−O) وتدلان على الزمرة (NO_2) في النترو أمينات.

3− وجود قمتي امتطاط في المجال (1020−1250 cm^{-1}) وعند (922 cm^{-1}) تعودان للاهتزاز الامتطاطي للرابطة (C−N) ما يدل على تشكل مركب أميني [15]ص[2271].

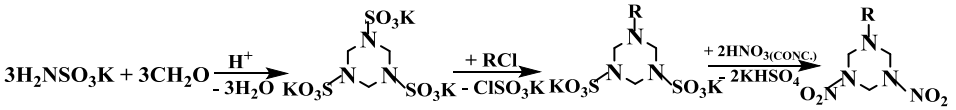
كما أظهرت مطيافية (^{1}HNMR) للمركب (1,3,5-trinitro-1,3,5-triazacyclohexane) في كل من ($CDCl_3$) و($DMSO-d_6$) وجود انزياح بروتوني وحيد دال على ست بروتونات عائدة لثلاث زمرة ($-CH_2-$) في الحلقة غير المتجانسة الشكل(3) [15]ص[134].



الشكل(3): طيفي (^{1}HNMR) للمركب (RDX) I- طيف العينة المحضرة مخبرياً في محل($CDCl_3$)، وII- الطيف المرجعي في كل من المحلين ($CDCl_3$) و($DMSO-d_6$) [16]ص[134].

3-3-1-2- اصطناع الإضافتين (a) و(b):

تم الاصطناع وفق المعادلة العامة الآتية:



3-3-1-2-1- اصطناع الإضافة (a) 1-N-(1-أوكتا ديسينوات-2،2-ثنائي إيتانوات) إيتنيل-5،3-ثنائي نترو-1،3،5-ثلاثي آزا حلقي الهكسان

($(CH_3CO_2)_2C=C(C_{17}H_{33}CO_2)-(NCH_2)_3(NO_2)_2$)

-الخطوة الأولى: اصطناع 1-كلور-1-أوكتا ديسينوات-2،2-ثنائي إيتانوات الإتيلين

طريقة العمل:

تُحل (31.23 gr، 0.1 mol) من أوكتا ديسينوات (أوليات) الصوديوم بـ (250 ml) ماء مقطر في بيشر سعة (500 ml)، ثم يُضاف المحلول الناتج ببطء إلى مزيج مؤلف من (10 ml، 0.1 mol) رباعي كلور الإيتيلن (C_2Cl_4) و(150 ml) ماء مقطر مع التحريك الشديد عند درجة حرارة المخبر، ثم تُرفع الحرارة إلى الدرجة (50 C^0) مدة (3 hours). يُبرد التفاعل ويُضاف إليه المحلول المائي لـ (16.0052 gr، 0.2 mol) منإيتانوات (خلات) الصوديوم في (100 ml) ماء مقطر قطرة فقطرة عند درجة حرارة المخبر. تُرفع درجة حرارة التفاعل إلى الدرجة (50 C^0) مدة (3 hours)، فتتشكل طبقة عضوية بيضاء تُرشّح وتُغسل بـ (20 ml) أسيتون وتُجفف على ورقة سولوفان عند الدرجة (60 C^0)، فينتج راسب شحمي القوام وزنه (43 gr، 0.09378 mol) بمردود 96% هو الهاليد العضوي($(CH_3CO_2)_2C=C(C_{17}H_{33}CO_2)-Cl$) ونرمز له (**X**).

-الخطوة الثانية: اصطناع N-(1-أوكتاديسينوات-2،2-ثنائي إيتانوات) إيتنيل-5،3،1-ثلاثي آزا حلقي الهكسان-5،3-ثنائي سلفونات ثنائي البوتاسيوم

يُضاف (43 gr، 0.09378 mol) من الهاليد (**X**) إلى (250 ml) من المحلول المائي لـ (43.04 gr، 0.0976 mol) من المركب الحلقي $(KSO_3NCH_2)_3$ المحضر حديثاً ببطء مع التحريك الشديد عند درجة حرارة المخبر. تُرفع الحرارة إلى الدرجة (50 C^0) ويستمر التفاعل مدة (4 hours). يجفف المحلول ويغسل الراسب الناتج بـ (50 ml) ماء مقطر بارد ويرشح للتخلص من حمض الكبريت وكلور البوتاسيوم الناتجة من تفكك الملح ($KClSO_3$) في الوسط المائي. يغسل الراسب بـ (20 ml) أسيتون فينتج (55 gr، 0.0738 mol) بمردود 78.72% من المركب $((CH_3CO_2)_2C=C(C_{17}H_{33}CO_2)-(NCH_2)_3(SO_3K)_2)$ ونرمز له (**Y**).

- الخطوة الثالثة: اصطناع الإضافة (a) N-1-(1-أوكتا ديسينوات-2،2-ثنائي إيتانوات) إيتنيل-5،3-ثنائي نترو-1،3،5-ثلاثي آزا حلقي الهكسان

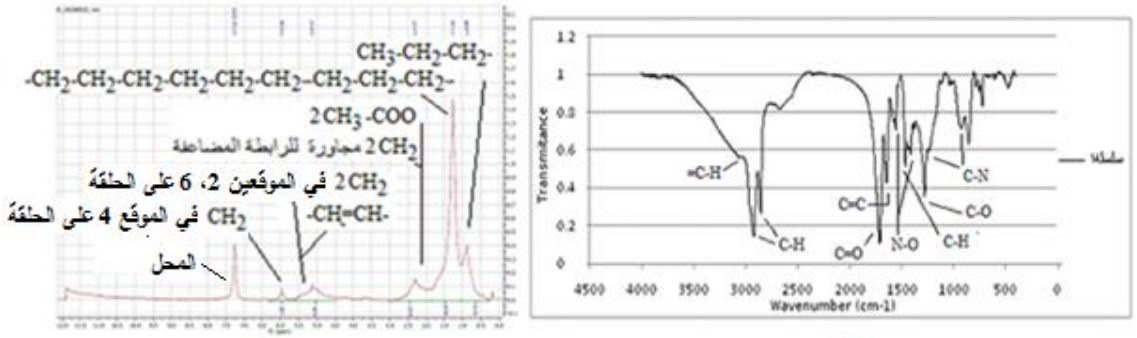
يُضاف ببطء (55 gr، 0.0738 mol) من المركب (**Y**) إلى بيشر يحوي (150 ml، 3.583 mol) حمض آزوت مركز (99%) ضمن حمام ثلجي عند الدرجة (C^0 0) مع التحريك المستمر طيلة فترة التفاعل (4 hours)، لأن الإسترات والأمينات تتفكك في حمض الآزوت المركز (99%) فوق الدرجة (C^0 20)، ثم يسكب المحلول فوق (150 ml) ماء مقطر بارد. يرشح الطور العضوي ثم يحل بـ (50 ml) ماء المقطر ويعدل بمحلول كربونات الصوديوم الحامضية، ثم يرشح من جديد ويغسل بـ (10 ml) ماء المقطر ثم بـ (5 ml) أسيتون ويجفف عند الدرجة (C^0 50)، فينتج (16.25 gr، 0.02713 mol) بمردود 36.75% من مركب عضوي نترو أميني شحمي القوام بلون أصفر ($(CH_3CO_2)_2C=C(C_{17}H_{33}CO_2)-(NCH_2)_3(NO_2)_2$).

3-3-1-2-2- اصطناع الإضافة (b) N-1-(1،2،2-ثلاثي دوديكانوات) إيتنيل-5،3-ثنائي نترو-1،3،5-ثلاثي آزا حلقي الهكسان)

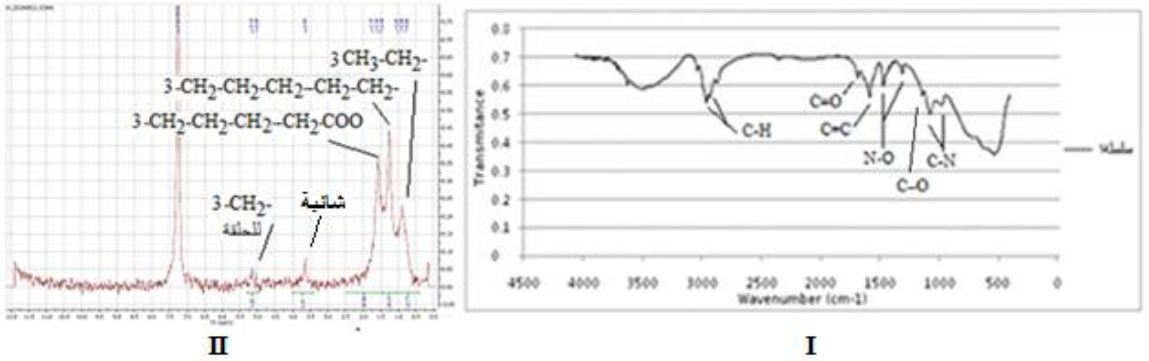
$(C_{11}H_{23}CO_2)_2C=C(C_{11}H_{23}CO_2)-(NCH_2)_3(NO_2)_2$)

تم تحضير الإضافة (b) بنفس طريقة تحضير الإضافة (a) بالاستبدال بمول من مركب أوكتا ديسينوات (أوليات) الصوديوم ومولين من مركب إيتانوات (خلات) الصوديوم ثلاثة مولات من مركب دوديكانوات (لاورات) الصوديوم. تم تخفيض زمن التفاعل إلى (1 hour) فنتج (35.1 gr، 0.044 mol) بمردود 69.33%. نستنتج زيادة المردود مع نقصان زمن التفاعل لأن حمض الآزوت المركز يفكك الزمر الإسترية والحلقة غير المتجانسة مع زيادة الزمن.

تم تحديد هوية الإضافتين النترو أمينيتين (a و b) بالإعتماد على مطيافيات الـ (IR) و(^{1}HNMR) في الشكلين (4 و 5).



الشكل(4): I- طيف (IR) للإضافة (a) و II- طيف (^{1}HNMR) للإضافة (a) في محل ($CDCl_3$).



الشكل(5): I- طيف (IR) للإضافة (b) و II- طيف (^{1}HNMR) للإضافة (b) في محل ($CDCl_3$).

3-3-2- تحضير عينات المزيج ديزل-ديكانول-إيتانول-ماء-إضافة نترو أمينية

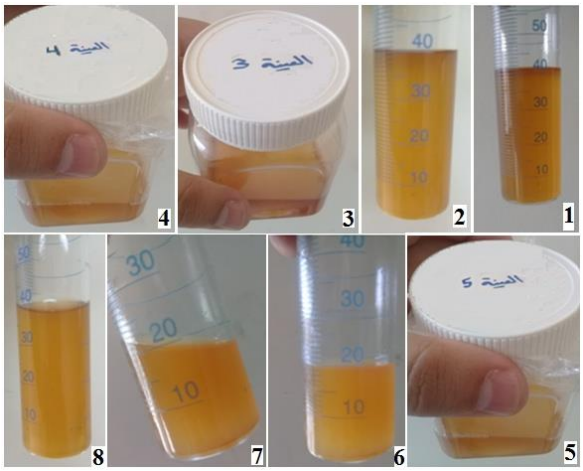
بالاعتماد على الدراسات المرجعية، تم تحضير مجموعة من العينات لمزيج ديزل-ديكانول-إيتانول-ماء-إضافة نترو أمينية جديدة وفق الجدول(4). تُحل الإضافات النترو أمينية في الإيتانول أولاً مع التحريك بمحرك مغناطيسي مدة ساعة حتى تمام الانحلال، ثم يُضاف إلى المحلول الديكانول ثم الديزل ثم الماء مع التحريك مدة خمس دقائق بعد كل إضافة، حيث لعب الديكانول دور مادة فعالة سطحياً معززة لامتزاج الإيتانول بالديزل، لزيادة استقرار المزيج وتحسين تجانسه خصوصاً عند تشكيل المستحلبات. حُددت مواصفات الديزل المستعمل، ثم حُضّر مزيج ديزل-ديكانول-إيتانول ودُرست خصائصه،

ثم حُضّرت ثلاثة مزائج ديزل–ديكانول–إيتانول بوجود الإضافة a، أو بوجود الإضافة b، أو بوجود الإضافة المعروفة RDX، ثم حُضّرت مستحلباتها.

الجدول(4): مكونات عينات المزيج ديزل–ديكانول–إيتانول–ماء مقطر–إضافة نترو أمينية.

رقم العينة	ديزل	إيتانول	ديكانول	إضافة(a)	إضافة (b)	إضافة RDX	ماء مقطر
1	%100	–	–	–	–	–	–
2	%80	%15	%5	–	–	–	–
3	%80	%15	%5	0.5		–	–
4	%80	%15	%5	–	0.5	–	–
5	%80	%15	%5	–	–	0.018	–
6	%80	%15	%5	0.5	–	–	%1
7	%80	%15	%5	–	0.5	–	%1
8	%80	%15	%5	–	–	0.018	%1

يبيّن الشكل(6) محاليل عينات مزيج ديزل–ديكانول–إيتانول بوجود الإضافات النترو أمينية الجديدة المصنعة ومستحلباتها.



الشكل(6): محاليل عينات ديزل–ديكانول–إيتانول بوجود إضافات نترو أمينية بالإضافة إلى استحلابها كما جاء تفصيلها في الجدول(4).

3-3-2-1- اختبارات الديزل

أخضعت العينات المحضّرة لبعض الاختبارات الفيزيائية المتعلقة بجودة الديزل وفق معايير (ASTM) وهي:

3-3-2-1-1- اختبار اللزوجة

يوضع (20ml) من العينة في فيسكوميتر ثابته يساوي 0.007477 ويقاس زمن مرور العينة(t) من خلاله عند درجة حرارة المخبر. تعطى اللزوجة بالعلاقة(2).

$$V = t * 0.007477 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(2)$$

حيث:

V: للزوجة العينة

t: زمن مرور العينة

3-3-2-1-2- اختبار نقطة الوميض المغلق

يوضع (80 ml) من العينة في جهاز الوميض المغلق، ويبدأ التسخين البطيء ومراقبة لحظ ظهور الوميض، وعند حدوث الوميض تقرأ درجة الحرارة فتكون هي نقطة الوميض.

3-3-2-1-3- اختبار الوزن النوعي عند الدرجة (C^o 15.6)

يملأ بالون معايرة (25 ml) بالعينة ثم يقسّم وزنها الصافي على حجم بالون المعايرة ويجمع للناتج قيمة التصحيح المتعلق بدرجة حرارة المخبر ((درجة حرارة العينة في المخبر−15.6)*0.0006) فينتج الوزن النوعي.

3-3-2-1-4- اختبار نقطة الانصباب

يوضع (50 ml) من العينة في أنبوب الانصباب، ويوضع الأنبوب في جهاز الانصباب، ويبدأ التبريد البطيء فتنخفض درجة الحرارة ويراقب لحظة عدم السيلان كل ثلاث درجات مئوية، وعند حدوث عدم السيلان تقرأ درجة الحرارة وترفع حسابياً ثلاث درجات مئوية، فيكون الناتج نقطة الانصباب.

3-3-2-1-5-اختبار الاستحلاب

يوضع (99%) وزناً من مزيج العينة في أنبوب الاستحلاب، ويضاف له (1%) وزناً ماء مقطر، ويبدأ التحريك مدة نصف ساعة بسرعة دوران (1600 rut/min) ثم يراقب زمن بدء الفصل.

3-3-2-1-6- اختبار نسبة الكبريت الكلي

يوضع (0.8 gr) من العينة في جهاز قنبلة الكبريت وتحقن بالأكسجين، ثم تشعل العينة ويؤخذ ناتج الاحتراق في بيشر ويعالج بحمض كلور الماء وماء البروم، وبعد التبخير يُضاف كلور الباريوم ثم يرقد ويرشح الناتج ويوضع في مرمدة عند الدرجة (500 C^O) مدة ساعة ثم تحسب نسبة الكبريت من العلاقة(3).

$$S_{\%} = (G-K)*13.73/W \text{.....(3)}$$

حيث:

$S_{\%}$: نسبة الكبريت الكلي في العينة.

G: وزن الراسب gr

K: ثابت بلانك

W: وزن العينة gr

3-3-2-1-7- اختبار القيمة الحرارية

يتم ضبط القيمة الحرارية للجهاز في البداية باستعمال حمض البنزويك العياري وفق العلاقة(4).

$$W=(Q*g+e_1+e_2)/t \quad \text{.....(4)}$$

حيث:

W: القيمة الحرارية للجهاز MJ/C^O

Q: حرارة احتراق حمض البنزويك العياري MJ/gr

g: وزن عينة حمض البنزويك العياري gr

e_1: تصحيح حرارة تشكل حمض الآزوت MJ

e_2: تصحيح حرارة احتراق السلك MJ

t: ارتفاع الحرارة المصحح C^O

يوضع (0.5 gr) من العينة في كبسولة جيلاتينية وتوضع في جهاز القنبلة الحرارية، ثم يحقن الجهاز بالأكسجين، وتحرق العينة. تحسب القيمة الحرارية عندها وفق العلاقة(5).

$$Q_g=(t\ W-e_1-e_2-e_3-e_4)/1000\ g \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots(5)$$

حيث:

Q_g: حرارة الاحتراق الكلية في حجم ثابت MJ/Kg

t: ارتفاع الحرارة المصحح C^O

W: القيمة الحرارية للجهاز MJ/C^O

e_1,e_2,e_3,e_4: التصحيحات المفترضة لحرارة تشكل حمض الآزوت، وحرارة تشكل حمض الكبريت، وحرارة احتراق السلك، وحرارة احتراق الكبسولة الجيلاتينية

g: وزن العينة gr

4- النتائج ومناقشتها

بعد القيام بالاختبارات الفيزيائية والطاقية على عينات مزيج الديزل تم التوصل إلى النتائج المبينة في الجدول(5).

الجدول(5): بعض الاختبارات الفيزيائية والطاقية على عينات مزيج الديزل المحضرة.

رقم العينة	المحتويات بالنسب الوزنية	القيمة الحرارية (MJ/Kg)	نقطة الوميض (C^0)	اللزوجة (mPaS)	الكثافة(gr/cm^3) عند الدرجة (15.6 C^o)	نقطة الانصباب (C^0)	نسبة الكبريت الكلي وزنياً
1	ديزل	44.64	58	2.7	0.8298	−15	0.56
2	ديزل80%+إيتانول15% +ديكانول5%	40.52	38	2.2	0.8234	−24	0.39
3	ديزل80%+إيتانول15% +ديكانول5% + إضافة(a) gr 0.5	40.44	38	3.28	0.8265	−24	0.46
4	ديزل80%+إيتانول15% +ديكانول5% +إضافة(b) gr 0.5	40.46	38	3.3	0.8271	−24	0.48
5	ديزل80%+إيتانول15% +ديكانول5%+إضافة(RDX) gr 0.018	40.499	38	2.251	0.8236	−24	0.32
6	ديزل80%+إيتانول15% +ديكانول5% +إضافة(a) gr 0.5 +ماء1 ml	40.4348	40	3.31	0.8273	−21	0.48
7	ديزل80%+إيتانول15% +ديكانول5% +إضافة(b) gr 0.5 + ماء1 ml	40.455	40	3.32	0.8275	−21	0.37
8	ديزل80%+إيتانول15% +ديكانول5%+إضافة(RDX) gr 0.018+ ماء1 ml	40.4835	40	2.282	0.8241	−21	0.17

يلاحظ من الجدول (5) ما يلي:

1–انخفاض القيمة الحرارية في عينات الإضافات يعني انخفاض درجات حرارة احتراق وقود الديزل، وبالتالي انخفاض نسبة أكاسيد الآزوت المسرطنة (NO_X). يفسر ذلك باعتبار أن قطيرات الإضافات المستحلبة (نترو أمينات–أغوال–ماء) في وقود الديزل هي مواد سريعة الاشتعال ومتطايرة، تصرف جزءاً من حرارة احتراق الديزل في تبخرها

واشتعالها، مولدة ضغطاً ينشر الديزل في حجرة الاحتراق ويجعله يمتزج بالهواء بشكل أفضل، فيحترق بشكل نظيف وبدرجة حرارة أقل.

2- إن الإضافات الغولية بنسبة (20%) إلى وقود الديزل أدت إلى انخفاض في الكثافة حوالي (0.006)، وأن الإضافات النترو أمينية بنسبة (0.5%) وزناً قد عوضت جزئياً الهبوط في قيمة الكثافة بحوالي (0.003)، وأن إضافة الماء بنسبة (1%) وزناً قد زادت الكثافة بحوالي (0.0005)، وبالنتيجة بقيت قيمة الكثافة بعد كل الإضافات دون قيمة كثافة الديزل لوحده وضمن المجال المسموح به.

3- لم ترفع الإضافات النترو أمينية والغولية نسبة الكبريت الكلي فوق الحد المسموح به (0.7%)، بل بقيت نسبته أقل مما هي عليه في عينة الديزل لوحده، مع ملاحظة أنّ تفاعل تحضير هذه الإضافات يمر بمرحلة وسطية كمركب كبريتي، إلاّ أنّ الناتج النهائي لا يرفع الكبريت مما يثبت أيضاً عملية التحضير،وبالنتيجة انخفضت نسبة انبعاثات أكاسيد الكبريت السامة في نواتج الاحتراق.

4- أدت الإضافات النترو أمينية والغولية إلى خفض نقطة انصباب وقود الديزل، ما يجعله مناسباً للطقس البارد شتاءاً في الجبال العالية.

5- يعتبر المزيج ديزل-ديكانول-إيتانول-إضافة نترو أمينية، مستقراً إذا كان عدد مولات الديكانول أكبر أو يساوي عدد مولات الإيتانول، ولتشكيل مستحلب مستقر يجب أن لا تزيد عدد مولات الماء عن عدد مولات الإيتانول.

6- لوحظ ثبات المزيج في العينات (3 و 4 و5) بشكل مستمر لمدة سبعة أيام، حيث يبدأ بعدها تشكل قطيرات صغيرة من الإيتانول والإضافة النترو أمينية المنحلة به، والتي تتلاشى بالرجرجة البسيطة للمحلول بما يكافئ انطلاق سيارة متوقفة.

7- لوحظ ثبات المستحلب في العينات (6 و7 و8) بشكل مستمر لمدة ثلاثة أيام، حيث يبدأ تشكل قطيرات صغيرة من الماء والإيتانول والإضافة النترو أمينية المنحلة به، والتي

تتلاشى بالتحريك البسيط للمحلول، لذلك يمكن زيادة زمن ثبات المستحلب بوضع كرات بيضوية الشكل مطاطية مثقبة ومحلزنة في خزان السيارة، فتقوم بخلط المزيج أثناء السير وتبديل السرعات والتوقف.

8- يمكن زيادة كمية الماء في العينات المستحلبة (6 و7 و8) مع نقصان زمن ثبات المستحلب، ويتم تجاوز ذلك بالتحريك الدوري بخلاط مثبت ضمن خزان الوقود.

9- لوحظ انخفاض قيمة نقطة الوميض عند استعمال الإضافات النترو أمينية مع الأغوال لأنها مواد متطايرة وسريعة الاشتعال، ثم تعود نقطة الوميض لترتفع قليلاً عند إضافة الماء لتشكيل المستحلب.

تم حساب قيم التوازن المائي-الزيتي(HLB) للإضافات المصنعة بطريقة Davies بتطبيق العلاقة(1) بالاعتماد على الجدول(3).

$HLB_a = 7+(9.4+3*2.4)-24*0.475=12.2$

$HLB_b = 7+(9.4+3*2.4)-38*0.475=5.55$

$HLB_{RDX} = 7-3*0.475=5.575$

$HLB_{Ethanol} = 7+1.9-2*0.475=7.95$

$HLB_{Decanol} = 7+1.9-10*0.475=4.15$

ملاحظة: تهمل زمرة النترو لعدم ذكرها في الجدول(3) ولا تعتبر ذرة الآزوت المجاورة لها ثالثية وفق Davies.

بالنتيجة يمكن تصنيف إضافات الديزل السابقة بالمقارنة مع الجدول(2) إلى:

1- تعتبر الإضافة (a) مادة فعالة سطحياً مستحلبة للزيت في الماء (O/W).

2- تعتبر الإضافة (b) مادة فعالة سطحياً مستحلبة للماء في الزيت (W/O).

3- تعتبر الإضافة (RDX) مادة مستحلبة للماء في الزيت (W/O).

4- يعتبر الإيتانول عامل ترطيب.

5-يعتبر الديكانول مادة فعالة سطحياً مستحلبة للماء في الزيت (W/O).

5- الاستنتاجات والتوصيات

نستنتج من النتائج السابقة ما يلي:

1-يخفض استعمال الإضافات النترو أمينية مع الأغوال والماء القيمة الحرارية للديزل من خلال تخفيض درجة حرارة احتراقه، وبالتالي يخفض نسبة الانبعاثات المسرطنة (NO_X) الناتجة.

2- يخفض استعمال الإضافات النترو أمينية مع الأغوال والماء نسبة الكبريت في الديزل، وبالتالي يخفض نسبة أكاسيد الكبريت السامة الناتجة عن احتراقه.

3-يخفض استعمال الإضافات النترو أمينية مع الأغوال والماء نقطة انصباب وقود الديزل ويجعله مناسباً أكثر للطقس البارد.

4-يخفض استعمال الإضافات النترو أمينية مع الأغوال والماء لزوجة وكثافة الديزل قليلاً، ويجعله يتدفق في المحرك بشكل أفضل.

5- تبيّن قيم التوازن المائي-الزيتي (HLB) حسب Davies لإضافات وقود الديزل دور كل منها في جعل مزيج وقود الديزل أكثر استقراراً، حيث أن المزيج الحاوي على مادتي استحلاب إحداهما للماء في الزيت (W/O) والأخرى للزيت في الماء (O/W) يكون أكثر استقراراً من المزيج الحاوي على إحداهما.

يوصى باستعمال المشتقات النترو أمينية كإضافات لوقود الديزل بوجود الأغوال كالديكانول والإيتانول مع الماء لتقليل نسبة انبعاث الغازات السامة، من خلال خفض القيمة الحرارية لمزيج الوقود، ويوصى بزيادة نسبة الماء قليلاً لرفع نقطة الوميض، وتخفيض نسبة (NO_X)، وتعويض بعض التكاليف.

6- المراجع (References)

1- RIBEIRO N. M, PINTO A. C, QUINTELLAC. M, ROCHA G. O, TEIXEIRA L. S. G, Guarieiro L. L. N, Rangel M. C, Veloso M. C. C, Rezende M J. C., Cruz R. S, Oliveira A. M, Torres E. A, Andrade J. B, 2007 The Role of Additives for Diesel and Diesel Blended (Ethanol or Biodiesel) Fuels: A Review, **Energy & Fuels**, Vol. 21, 2433-2445.

2- ARMSTRONG R. W, SHORT J. M, KAVETSKY R. A, ANAND D. K, 2012-**Energetics Science and Technology in Central Europe**. Center for Energetic Concepts Development Series, University of Maryland, College Park, Maryland, 260p.

3- BAGRI S, CHOUBE A, 2013 Influence of Additives on The Performance and Emission Characteristics of CI Engine-A Review, **International Journal of Emerging Trends in Engineering and Development**, Vol.4, 162-174.

4- KUMAR R. S, MANIMARAN R, GOPALAKRISHNAN V, 2013 Experimental Investigation on D. I. Diesel Engine Fuelled By Ethanol Diesel Blend with Varying Inlet Air Temperature, **Advances in Applied Science Research,** Vol. 4, 1st Edi, 319-329.

5- CARO P. S, MOULOUNGUI Z, VAITILINGOM G, BERGE J. C, 2001 Interest of combining an additive with diesel–ethanol blends for use in diesel engines, **Fuel**, Vol. 80, 565–574.

6- HAJBA L, ELLER Z, NAGY E, HANCSOK J, 2011 Properties of Diesel-Alcohol Blends, **Hungarian Journal of Industrial Chemistry Veszprem**, Vol. 39, 3rd Edi, 349-352.

7- LIN Y, WU H, NITHYANANDAN K, LEE T. H, LEE C-f. F, ZHANG C, 2014-**Investigation of High Percentage Acetone-Butanol-Ethanol (ABE) Blended with Diesel In a Constant Volume Chamber**. ASME, USA, 9p.

8- Ricardo R, 2016-**Diesel Emulsion Fuels and Their Impacts In Diesel Engines**, SulNox Research and Development Ltd, 2ndEdi, 35p.

9- GADHAVE A, 2014 Determination of Hydrophilic-Lipophilic Balance Value, **International Journal of Science and Research (IJSR)**, Vol. 3, 4th Edi, 573-575.

10- GRIFFIN W. C, 1949 Classification of Surface-Active Agents by 'HLB', **Journal of The Society of Cosmetic Chemists,** Vol. 1, 5th Edi, 311-326.

11- DAVIES J. T, 1957-**A Quantitative Kinetic Theory of Emulsion Type, I. Physical Chemistry of The Emulsifying Agent**. Gas/Liquid and Liquid/Liquid Interface, Proceedings of 2nd the International Congress of Surface Activity, London, 438p.

12- AGRAWAL J. P, HODGSON R. D, 2007-**Organic Chemistry of Explosives**. John Wiley & Sons Ltd, England, 384p.

13- SYSOLYATIN S. V, SAKOVICH G. V, CHERNIKOVA Y. T, SURMACHEV V. N, LOBANOVA A. A, 2006 Synthesis of

Polycyclic Nitramines by Nitration of Condensation Products of Glyoxal and Formaldehyde with Sulfamic Acid Salts, **Karlsruhe**, Vol.141, 1-12.

14- Kumar R, Siril P. F, Soni P, 2010 **Preparation of Nano RDX by Evaporation Assisted Solvent-Antisolvent Interaction**", Propellants Explosives Pyrotechnics, Vol. 35, pp. 1-7.

15- LI G, LIU M, ZHANG R, SHEN L, LIU Y, LUO Y, 2015 Synthesis and Properties of RDX/GAP Nano-Composite Energetic Materials, **Colloid Polym Sci**, Vol.293, 8th Edi,2269-2279.

16- SZALA M, SZYMANCZYK L, 2014 Analysis of Common Explosives In Different Solvents by Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, **Central European Journal of Energetic Materials**, Vol. 11, 1st Edi, 129-142.